第 27 卷　第 2 期　2015 年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27　No.2　Mar.　2015

模拟酸雨环境下电力金属防腐蚀涂层的防护性能研究

赵书彦[1]　尹桂来[2]　刘福春[1]　唐　囡[2]　韩恩厚[1]　万军彪[2]　邓静伟[2]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用结构材料与安全性评价重点实验室 沈阳 110016;
2. 国网江西省电力科学研究院 南昌 330096

摘要：以环氧树脂为成膜物质，加入颜填料、纳米二氧化硅和聚硅氧烷偶联剂，制备了电力金属防腐蚀的纳米复合底漆。以现用底漆做对比，采用模拟酸雨实验、浸泡实验和电化学阻抗谱实验考察了两种涂层的耐腐蚀性能。结果表明，纳米复合底漆的耐腐蚀性能优于现用底漆，更加适合用作电力金属设施的防护涂层。

关键词：模拟酸雨　纳米复合涂层　电化学阻抗谱
中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2015)02-0159-06

Protective Performanmce of Nanocomposite Coating for Engineering Steel Components of Electric Power Facilities in Simulated Acid Rain Environment

ZHAO Shuyan[1], YIN Guilai[2], LIU Fuchun[1], TANG Nan[2], HAN En-Hou[1], WAN Junbiao[2], DENG Jingwei[2]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China

Abstract: A nanocomposite coating was prepared with epoxy resin as film-forming agent, polysiloxane as coupling agent and with proper additives of pigments, fillers and nano silicon dioxide. The nanocomposite coating was applied on carbon steel Q235, and its corrosion performance, in comparison with a present used coating, was investigated by means of simulate acid rain test, immersion test and electrochemical impedance spectroscopy. Results showed corrosion resistance of the nanocomposite coating is better than that of the current coating, it is suitable especially for the protection of engineering steel components for electric power facilities.

Key words: simulated acid rain, nanocomposite coating, electrochemical impedance

1 前言

输变站和电力杆塔结构是输电、通讯、铁路、市政等基础设施中一类重要的特种支撑结构物，其结构性能直接影响线路的安全性、经济性和可靠性[1-8]。面对目前重工业大气污染和海洋重腐蚀环境，传统的普通涂料已不能满足输变站和电力杆塔使用寿命的要求，迫切需要研发新的防腐蚀涂料[9-12]。海洋腐蚀、酸雨污染及环境酸化腐蚀是当今世界各国普遍关注的重大环境腐蚀问题之一，江西省地处中亚热带，地貌类型有山地、丘陵、岗地、平原和湖泊水系等，酸雨污染严重，共有 7 个酸雨控制区，酸雨总面积占全省总面积的 32%，2000 年江西省城市降水平均 pH 值为

定稿日期：2014-06-09
基金项目：国家科技支撑计划项目 (2012BAB15B00) 和输变电设备防腐材料开发及应用关键技术研究项目 (521820130014) 资助
作者简介：赵书彦，女，1978 年生，硕士
通讯作者：刘福春，E-mail：fcliu@imr.ac.cn，研究方向为纳米复合涂料和防腐蚀涂层
DOI：10.11903/1002.6495.2014.135

4.37~6.95，降水酸雨频率为65%[13]。江西省的电力设施处于酸雨腐蚀环境中，其耐久性受到严重影响。防护涂层体系中底漆的作用是至关重要的，决定防腐蚀涂层体系的寿命。本文将纳米SiO_2和聚硅氧烷偶联剂添加到以环氧树脂为成膜物质的涂料体系中，制备出纳米复合底漆，将其喷涂到Q235钢板上，形成纳米复合涂层，利用模拟酸雨环境的实验室加速实验、浸泡实验和电化学阻抗谱实验[14,15]，研究了一种纳米复合底漆涂层的防腐蚀性能。

2 实验方法

图1为江西省5个典型污染区2011年12月~2012年11月降水pH值监测结果，从图中可以看出，九江雨水的pH值均大于5.2，酸性较弱。鹰潭地区降水pH值比较稳定，在4.7~5.0之间。其它3个城市在2012年4月之前雨水pH值均小于鹰潭地区的雨水pH值，酸性较强，本实验为实验室模拟酸雨加速实验，配置pH值为4.6的酸雨溶液，浓硫酸调节pH值，溶液成分 (mg/dm^3) 为：SO_4^{2-} 35.9，NO_3^- 1.08，Cl^- 0.152，NH_4^+ 3.37，Ca^{2+} 4.8，K^+ 0.063和Na^+ 0.103。

本文采用纳米复合底漆与杆塔上现用的底漆做对比，纳米复合底漆称为NF涂层、现用底漆称为XY涂层。首先对75 mm×150 mm×3 mm的Q235钢板进行喷砂处理。喷砂后4h内使用空气压缩机和喷枪在0.6 MPa空气压力下进行喷涂，在室温下放置7 d使其固化，之后对样板进行封边和封背，等完全干燥后进行实验。

模拟酸雨加速实验采用周期喷雾方式，溶液为pH值为4.6的酸雨溶液，实验温度为 (35±2) ℃。参考国家标准GB/T 1771-2007进行实验。

电化学阻抗谱测试采用273A电化学阻抗测试系统，在开路电位下进行测量，测量频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，测量信号为幅值20 mV的正弦波，电解池采用三电极体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，涂层/基体试样为工作电极，工作电极的有效面积约为12.56 cm^2，腐蚀介质为pH值为4.6的酸雨溶液，实验所得到的电化学阻抗数据用ZSimpWin阻抗分析软件进行处理与分析。

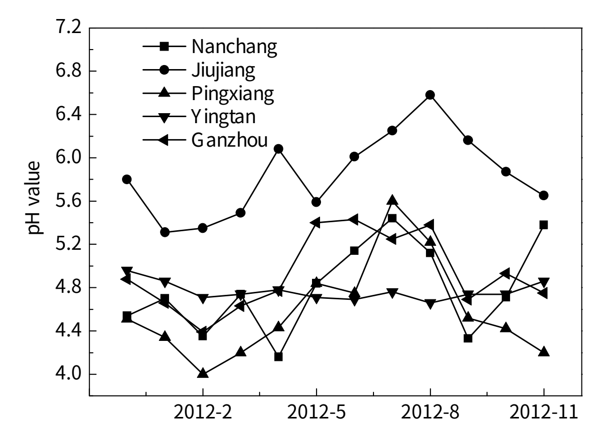


图1 江西省5个典型污染区2011年12月~2012年11月降水pH值监测结果

Fig.1 Precipitation pH of five typical pollution area of Jiangxi province from December 2011 to November 2012

涂层微观形貌采用ESEM XL30 FEG环境扫描电镜 (ESEM)，测试试样表面经过喷金处理，测试电压为10 kV。

附着力的测试实验采用PosiTest AT附着力拉拔测试仪测试涂层的附着力，胶粘剂用亨斯迈先进化工材料 (广东) 有限公司的爱牢达牌超强环氧胶粘剂 (双组分)，测试按标准GB/T 5210-2006《色漆和清漆拉开法附着力试验》进行，结果取平均值的整数值。

3 结果与讨论

3.1 模拟酸雨实验结果

图2是两种涂层酸雨划痕实验2000 h后的表面像，从图中可以看出，XY涂层划痕处锈蚀产物很多，划痕两侧涂层有起泡现象，说明基体被严重腐蚀，而NF涂层划痕处锈蚀产物相对较少，划痕两侧涂层没有起泡，说明涂层的耐腐蚀性能较好。图3是两种涂层酸雨试验后划痕处的截面形貌，从图中可以看出，两种涂层的厚度大致相同，在70~90 μm范围内，酸雨实验2000 h后，XY涂层基体和涂层界面处腐蚀产物很厚，腐蚀产物堆积引起涂层鼓泡，纳米复合涂层没有出现鼓泡现象和锈蚀现象，说明该纳米涂层的耐腐蚀性能较好。

3.2 浸泡实验结果

图4是两种涂层浸泡1000 h后的表面形貌。可以看出，NF涂层表面只是稍有变色，没有起泡、锈蚀和脱落现象。而XY涂层表面有起泡和锈蚀现象，

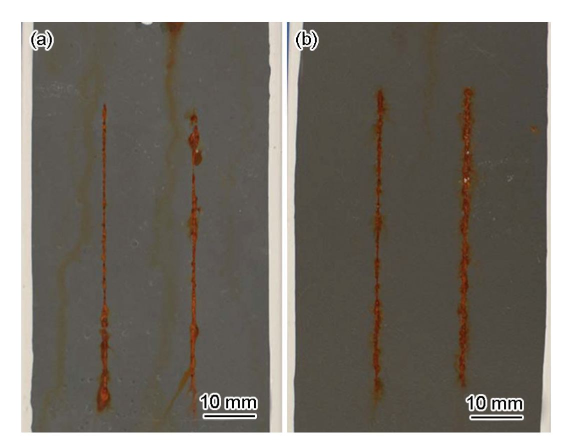


图2 涂层酸雨实验2000 h后的表面像

Fig.2 Surface digital images of NF coating (a) and XY coating (b) after acid rain test for 2000 h

腐蚀介质通过涂层渗透到基体，基体被腐蚀，说明NF涂层的耐腐蚀性能较好，与酸雨实验的结果相一致。

3.3 电化学阻抗谱实验结果

图5为试样浸泡不同时间的Nyquist图。图5a为涂层在pH值为4.6的酸雨溶液中浸泡1.5 h时的阻抗谱，此时两种涂层的容抗弧半径都较大，谱图显示两种涂层的耐腐蚀性能良好；图5b为浸泡24 h时的阻抗谱，两种涂层的容抗弧半径明显减小，此时，XY涂层的容抗弧半径较大，表现为好的耐腐蚀性能，但是随着浸泡时间的延长；72 h后XY涂层的容抗弧半径开始小于NF涂层 (图5c)，此时，NF涂层的耐腐蚀性能优于XY；456 h时，XY涂层的容抗弧半径明显小于NF涂层，涂层的阻抗值明显减小 (图5e)，Nyquist图上开始出现双容抗弧的现象，此时两种涂层的耐腐蚀性能优劣顺序为NF＞XY；直到浸泡1080 h后 (图5f)，电解质溶液穿透XY涂层，到达基体/涂层界面处，此时观察到涂层表面出现锈点，涂层失效。

涂层在浸泡时间内表现为单容抗弧，阻抗谱只有一个时间常数，反映的是涂层的信息，主要是腐蚀介质在涂层中的传输过程；浸泡后期，阻抗谱变为双容抗弧，含有两个时间常数，说明此时腐蚀介质已传输到达涂层/基体界面，基体开始腐蚀，电化学反应为腐蚀过程的控制步骤。电解质溶液渗透到达涂层/基体界面，在界面建立腐蚀微电池，阻抗谱就会显示两个时间常数特征，也就是说，阻抗谱显示第二个时间常数特征的时间越长，腐蚀介质在涂层中的传输过程涂层的防渗透性能越强。和XY涂层相比，NF涂层1080 h后涂层还保持一个时间常数，说明涂层的防渗透性能强。

图6是涂层随浸泡时间变化的Bode图。其中高频区的圆弧对应涂层的信息，低频直线部分对应界面处信息[16,17]，从图中可以看出，在刚刚浸泡24 h内，各涂层的阻抗值都很大，随着浸泡时间的延长，72 h后XY两种涂层的阻抗值迅速减小，涂层阻抗值降到10^6 Ω·cm^{2}以下，酸雨溶液渗透到涂层和基体的界面，基体开始被腐蚀，开始出现第二个容抗弧，涂层的耐腐蚀性能降低，1080 h后涂层表面多处明显可见锈蚀点。NF涂层在浸泡的时间内仅出现了一个容抗弧，并且涂层的阻抗值较大，涂层浸泡1080 h时，一直在10^7 Ω·cm^{2}以上，这表明在浸泡期这两种涂层抗酸雨溶液的渗透较好，可以作为一个屏蔽层，从而保护了基体。

图7是两种涂层在拟合过程中所采用的等效电路。随着在酸雨溶液中浸泡时间的延长，XY涂层出

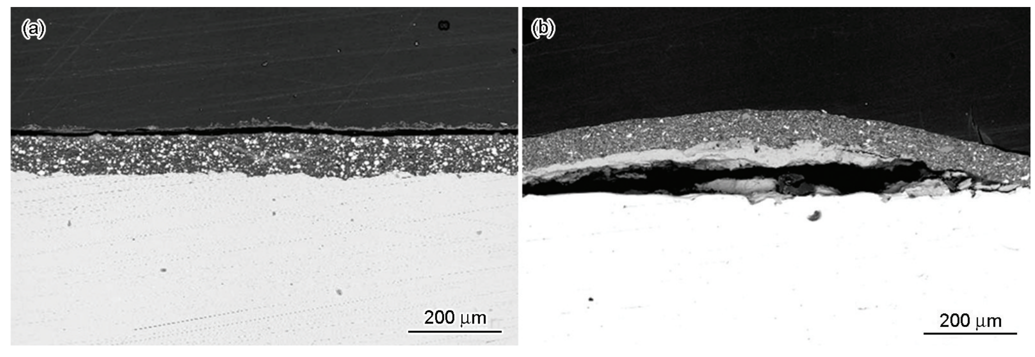


图3 涂层酸雨实验2000 h后的截面形貌

Fig.3 SEM images of cross sections of NF coating (a) and XY coating (b) after acid rain tests for 2000 h

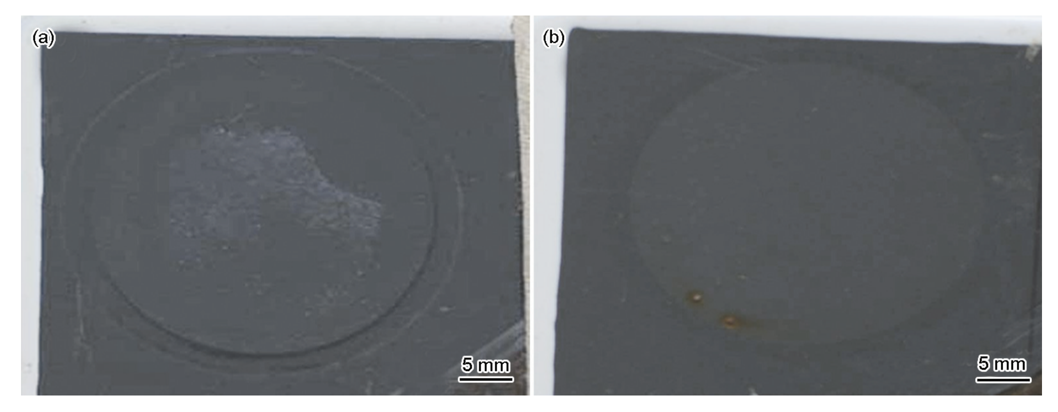


图4 涂层浸泡1000 h后的表面形貌

Fig.4 Images of NF coating (a) and XY coating (b) after immersion tests for 1000 h

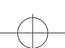
现了双容抗弧的特征，为了便于比较，本文仅就出现的第一个容抗弧 (反映涂层的信息) 的数据进行拟合。

图8是拟合后两种涂层电阻 R_c 和电容 Q_c 随浸泡时间变化曲线。由涂层电阻 R_c (图8a) 可知，浸泡前期，涂层的 R_c 均在 10^8 Ω·cm² 以上，随着浸泡时间的延长，XY涂层的 R_c 迅速下降到 10^6 Ω·cm²，下降了3个数量级，而NF涂层的电阻都下降到 10^7 Ω·cm²，下降了两个数量级，NF涂层的Rc浸泡后期一直维持在 10^7 Ω·cm² 以上，比XY涂层提高了一个数量级，涂层的电阻较大，说明NF涂层的耐腐蚀性能较好。水分渗入量越大, 涂层电容值越大，涂层的防护性能越差，两涂层的电容 Q_c 在浸泡前期都较小在，浸泡1080 h后XY涂层上升了两个数量级，说明耐腐蚀性能下降很大，而NF涂层数量级没有变化，说明NF涂层的耐腐蚀性能长效，从而能很好的延长输电杆塔的使用寿命。

上述酸雨模拟实验、浸泡实验和电化学阻抗谱结果说明纳米复合底漆的NF涂层耐腐蚀性能优于

图5 NF涂层和XY涂层试样在酸雨溶液中浸泡不同时间的Nyquist图

Fig.5 Nyquist plots of NF coating and XY coating in simulate acid rain for 1.5 h (a), 24 h (b), 72 h (c), 456 h (d), 960 h (e) and 1080 h (f)



现用XY涂层，其原因是纳米复合底漆涂层中加入了能提高涂层附着力的硅烷偶联剂和纳米粒子SiO_2，文献[18]认为涂层与基体间的附着力大小对涂层耐腐蚀性能起着重要的作用，附着力越大，耐腐蚀性能就越强。由于纳米SiO_2粒子尺寸小，可以填充涂层中的微孔，使涂层更加致密，从而也能进一步提高其耐腐蚀性能。对比附着力，纳米复合NF涂层的附着力平均值为8 MPa，而现用XY涂层的附着力平均值为6 MPa，NF涂层和XY涂层的破坏形式均为涂层的内聚破坏，在破坏形式形同的条件下，纳米复合涂层对基体的附着力大于现用涂层，也进一步解释了涂层的耐腐蚀性能较好的原因。

4 结语

通过与现用输电杆塔的底漆对比，电化学阻抗谱试验后纳米复合防护底涂层的涂层电阻维持在10^7 Ω·cm²，涂层电容在10^{-8} F·cm^{-2}，涂层具有优良的抗渗透和抗水性能；涂层附着力良好为8 MPa；酸雨试验和浸泡试验表明涂层具有良好的耐腐蚀

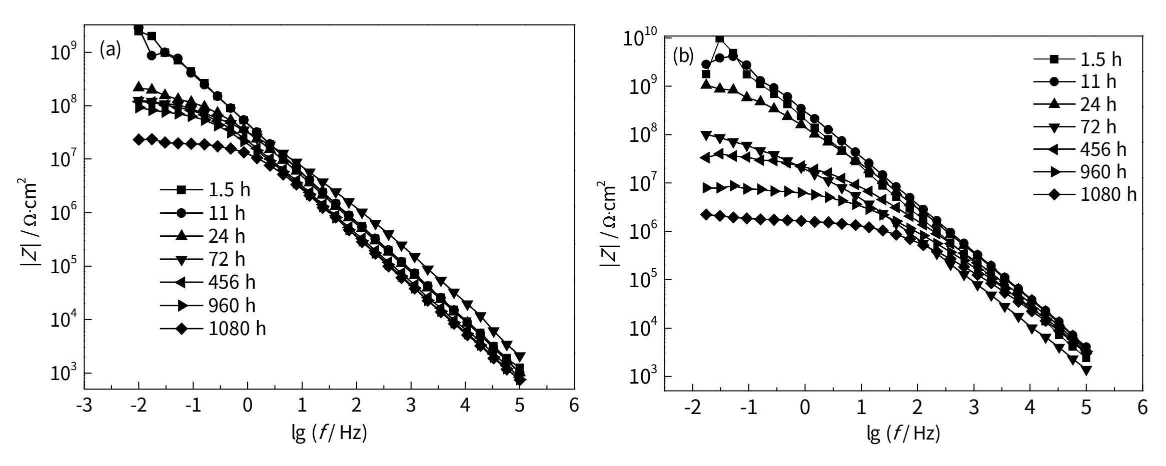


图6 NF涂层和XY涂层试样在酸雨溶液中浸泡不同时间的Bode图

Fig.6 Bode plots of NF coating (a) and XY coating (b) after soaking for different times

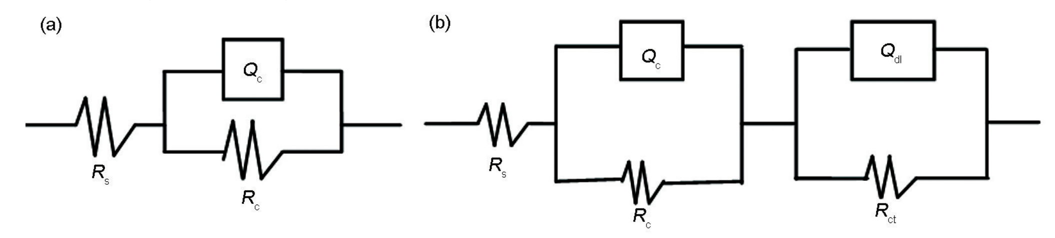


图7 两种涂层浸泡不同时间的等效电路图

Fig.7 Equivalent electric circuit diagrams of the coated panels at early (a) and late (b) immersion stages (Q_c: Coating capacitance, R_c: Coating resistance, Q_{dl}: Electric double layer capacitor, R_{ct}: Charge transfer resistance)

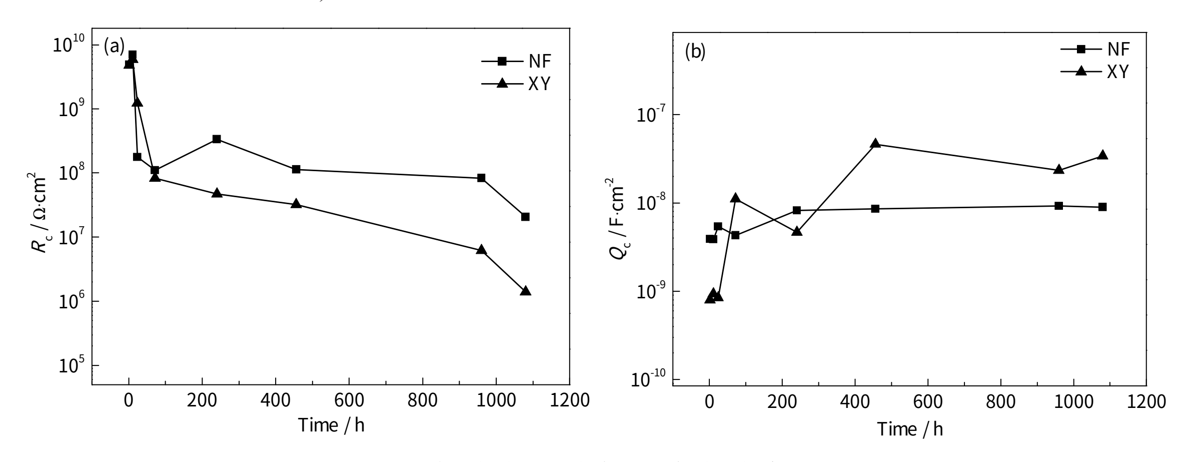


图8 涂层的电阻和电容随浸泡时间的变化

Fig.8 Change of coating resistance (a) and coating capacitance (b) with immersion time

性；纳米复合涂层能够长效保护电力金属设施在酸雨环境中服役。

参考文献

[1] 夏开全, 李峰, 张子富等. 输电铁塔锈蚀构件的力学性能试验研究 [A]. 中国电机工程学会第九届青年学术会议论文集 [C]. 北京, 中国电机工程学会, 2006

[2] 张殉, 熊惠萍, 何美清. 高压输电线路铁塔电化学腐蚀特性研究 [J]. 合肥学院学报, 2006, 16(增刊): 13

[3] 王秀玉, 朱德祎, 程学启. 对运行输电线路铁塔防腐问题的探讨 [J]. 山东电力技术, 2006, (6): 55

[4] 屈祖玉, 萧以德. 大气环境对锌镀层腐蚀影响的区域分析 [J]. 表面技术, 1996, 25(6): 25

[5] 顾明亮, 丁永辉. 沿海区段输电线路铁塔及基础防腐分析 [J]. 山西建筑, 2007, 33(35): 151

[6] 陈颖敏, 田雷, 武洋等. 锈蚀输电线路铁塔的漆前处理 [J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 35

[7] 张成涛, 刘宗林, 唐小辉等. 输配电铁塔的腐蚀与防护 [J]. 全面腐蚀控制, 1998, 12(3): 11

[8] 默增禄, 程志云. 输电线路杆塔的腐蚀与防治对策 [J]. 电力建设, 2004, 25(1): 22

[9] 张成涛, 唐小辉. 输配电铁塔的腐蚀与防护 [J]. 全面腐蚀控制, 1998, 12(3): 11

[10] 陈耀财, 安贞基. 输电铁塔腐蚀分析与有机涂料防护设计 [J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(10): 23

[11] Gulec A, Cevher O, Turk A, et a1. Accelerated corrosion behaviars of Zn,A1 and Zn/15Al coatings on a steel surface [J]. Mater. Technol., 201l, 45(4): 477

[12] 黄建良. 铁塔防锈与防腐蚀涂料的应用 [J]. 建材技术与应用, 2003, (4): 10

[13] 马逸麟, 梅丽辉, 王玺等. 江西省生态环境现状、存在问题和对策 [J]. 地址灾害与环境保护, 2006, 17(2): 29

[14] 陈云, 药宁娜, 陈新等. 电化学阻抗谱评价输电铁塔防护涂层配套性能 [J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(9): 735

[15] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层 [J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99

[16] Mansfeld F, Tsai C H. Determination of coating deterioration with EIS: Part I. Basic Relat ionship [J]. Corrosion, 1991, 47(12): 958

[17] Pereira D, Scantlebury J D, Ferreira M. The application of electrochemical measurements to the study and behavior of zinc- rich coatings [J]. Corros. Sci., 1990, 33(11): 1135

[18] 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005

